Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 3 (89)

MATHEMATICS

INTEGRAL FOR THE SQUARE OF RIEMANN'S FUNCTION *.

By N. KOŠLIAKOV (N. KOSHLIAKOV)
Corresponding Member of the Academy

The present note contains a result which is similar to Riemann — Siegel (1) formula:

$$\rho(s) = \pi^{-s/2}\,\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)\int\limits_{0\swarrow 1} x^{-s}\,\frac{e^{\pi i x^2}}{e^{\pi i x} - e^{-\pi i x}}\,dx + \\ + \pi^{\frac{s-1}{2}}\,\Gamma\left(\frac{1-s}{2}\right)\int\limits_{0\nwarrow 1} x^{s-1}\,\frac{e^{-\pi i x^2}}{e^{\pi i x} - e^{-\pi i x}}\,dx, \qquad (1)$$

where

$$\rho(s) = \pi^{-s/2}\,\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)\zeta(s).$$

In this formula the symbols $0\swarrow 1$ and $0\nwarrow 1$ denote certain straight lines parallel to the bisectors of the coordinate angles and intersecting the real axis in the points situated between 0 and 1**.

By using Heaviside's formula

$$\int\limits_0^\infty K_0(ax)\,x^{\sigma-1}\,dx = \frac{2^{\sigma-2}}{a^\sigma}\,\Gamma^2\left(\frac{\sigma}{2}\right), \quad R(\sigma) > 0, \qquad (2)$$

we have

$$K_0(ax) = \frac{1}{2\pi i}\int\limits_{\frac{3}{2}-i\infty}^{\frac{3}{2}+i\infty} \Gamma^2\left(\frac{\sigma}{2}\right)\frac{2^{\sigma-2}\,d\sigma}{(ax)^\sigma},$$

---

* Communicated at the session of the Academy of Sciences, Group of Mathematics, November 18, 1935.

** Formulae analogous to (1) and (14) were obtained by R. O. Kuzmin (2) for Dirichlet series $L(s) = \sum\limits_{n=1}^{\infty}\frac{\chi(n)}{n^s}$, where $\chi(n)$ denote a character to odd modulus.

and so

$$\int_0^\infty K_0(ax)\,x^{s-1}\,dx = \frac{1}{2\pi i}\int_{\frac{3}{2}-i\infty}^{\frac{3}{2}+i\infty} \frac{2^{\sigma-2}\Gamma^2\left(\frac{\sigma}{2}\right)}{a^\sigma}\,\frac{d\sigma}{\sigma-s}, \tag{3}$$

where

$$0<s<1; \quad -\frac{\pi}{2}<\arg a<\frac{\pi}{2}.$$

From the formula

$$\zeta^2(s)=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\tau(n)}{n^s}, \quad R(s)>0,$$

we find:

$$4\varepsilon^s\sum_{n=1}^{\infty}\tau(n)\int_1^\infty K_0(2\pi\varepsilon nx)\,x^{s-1}\,dx = \frac{1}{2\pi i}\int_{\frac{3}{2}-i\infty}^{\frac{3}{2}+i\infty}\frac{\rho^2(\sigma)\,\varepsilon^{s-\sigma}\,d\sigma}{s-\sigma}, \tag{4}$$

where $\tau(n)$ denotes the number of divisors of n and $\varepsilon = e^{\frac{i\pi}{4}}$.

By integrating $\frac{\rho^2(\sigma)\,\varepsilon^{s-\sigma}}{s-\sigma}$ round a contour formed by the rectangle whose corners are $A\left(\frac{3}{2}-iT\right)$, $B\left(\frac{3}{2}+iT\right)$, $C\left(-\frac{1}{2}+iT\right)$, $D\left(-\frac{1}{2}-iT\right)$ and making $T\to\infty$, we obtain the following result:

$$\rho^2(s)=\Phi(\varepsilon,\ s)+\Phi(\bar{\varepsilon},\ 1-s), \tag{5}$$

where

$$\Phi(\varepsilon,\ s)=\left(\frac{\log 4\pi\bar{\varepsilon}-\gamma}{s}+\frac{1}{s^2}\right)\varepsilon^s+4\varepsilon^s\sum_{n=1}^{\infty}\tau(n)\int_1^\infty K_0(2\pi\varepsilon nx)\,x^{s-1}\,dx; \tag{6}$$

$$0<s<1; \quad \varepsilon=e^{\frac{i\pi}{4}}; \quad \bar{\varepsilon}=e^{-\frac{i\pi}{4}}.$$

Again, by using the formula

$$\int_0^\infty J_\nu(x)\,x^{s-1}\,dx=\frac{2^{s-1}\Gamma\left(\frac{s+\nu}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\nu-s}{2}+1\right)}, \qquad -\nu<R(s)<\frac{3}{2}, \tag{7}$$

we find that

$$\int_1^\infty K_0(2\pi\varepsilon nx)\,x^{s-1}\,dx=\frac{2^{s-1}\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)}{\Gamma\left(1-\frac{s}{2}\right)}\int_0^\infty dt\int_1^\infty J_0(tx)\,K_0(2\pi\varepsilon nx)\,xt^{1-s}\,dx,$$

$$\frac{1}{2}<R(s)<2.$$

Now

$$\int^{z} J_0(\alpha z)\, K_0(\beta z)\, z dz = z\,\frac{\alpha J_1(\alpha z)\, K_0(\beta z) - \beta J_0(\alpha z)\, K_1(\beta z)}{\alpha^2+\beta^2}$$

and so

$$\int_1^{\infty} K_0(2\pi\varepsilon n x)\, x^{s-1}\, dx = \frac{\Gamma^2\left(\frac{s}{2}\right)\sin\frac{\pi s}{2}}{2\pi^{s+1}} \int_0^{\infty} \frac{X(2\pi t,\ 2\pi\varepsilon n)}{t^2+in^2}\, t^{1-s}\, dt, \quad \frac{1}{2} < R(s) < 2, \tag{8}$$

where

$$X(\alpha,\ \beta) = \begin{vmatrix} J_0(\alpha) & K_0(\beta) \\ \alpha J_1(\alpha) & \beta K_1(\beta) \end{vmatrix}.$$

By integrating $\int \frac{X(2\pi t,\ 2\pi\varepsilon n)}{t^2+in^2}\, t^{1-s}\, dt$ round a rectangle the corners of which are $A(T-i\xi)$, $B(-T-i\xi)$, $C(-T)$, $D(T)$, where $0<\xi<\frac{1}{\sqrt{2}}$, and making $T\to\infty$, we get:

$$\int_{+\infty-i\xi}^{-\infty-i\xi} \frac{X(2\pi u,\ 2\pi\varepsilon n)}{u^2+in^2}\, u^{1-s}\, du = 2i\sin\frac{\pi s}{2}\cdot e^{\frac{i\pi s}{2}} \int_0^{\infty} \frac{X(2\pi t,\ 2\pi\varepsilon n)}{t^2+in^2}\, t^{1-s}\, dt. \tag{9}$$

Putting $u = \bar{\varepsilon}x$, we see that

$$4\varepsilon^s \int_1^{\infty} K_0(2\pi\varepsilon n x)\, x^{s-1}\, dx = \frac{\pi^{-}\ \Gamma^2\left(\frac{s}{2}\right)}{\pi i} \int_{0\to 1} \frac{X(2\pi\bar{\varepsilon}x,\ 2\pi\varepsilon n)}{x^2-n^2}\, x^{1-s}\, dx. \tag{10}$$

But, from (7), we have

$$\frac{\varepsilon^s}{s^2} = -\frac{\pi^{-s}\,\Gamma^2\left(\frac{s}{2}\right)}{2\pi i} \int_{0\swarrow 1} \frac{1}{2}\, J_0(2\pi\bar{\varepsilon}x)\, x^{-s-1}\, dx, \tag{11}$$

and

$$\frac{\varepsilon^s}{s} = \frac{\pi^{-s}\,\Gamma^2\left(\frac{s}{2}\right)}{2\pi i} \int_{0\swarrow 1} \pi\bar{\varepsilon} J_1(2\pi\bar{\varepsilon}x)\, x^{-s}\, dx, \tag{12}$$

and therefore

$$\Phi(\varepsilon,\ s) = \pi^{-s}\,\Gamma^2\left(\frac{s}{2}\right) \int_{0\swarrow 1} \left\{J_0 2\pi\bar{\varepsilon}x)\,\varphi(x) + 2\pi\bar{\varepsilon}x J_1(2\pi\bar{\varepsilon}x)\,\psi(x)\right\} x^{-s}\, dx, \tag{13}$$

where

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi i}\left\{-\frac{1}{2}\,\frac{1}{x} + 2x\sum_{n=1}^{\infty}\tau(n)\,\frac{2\pi\varepsilon n K_1(2\pi\varepsilon n)}{x^2-n^2}\right\},$$

$$\psi(x) = \frac{1}{2\pi i}\left\{\frac{\log 4\pi\varepsilon - \gamma}{2x} - 2x\sum_{n=1}^{\infty}\tau(n)\,\frac{K_0(2\pi\varepsilon n)}{x^2-n^2}\right\}.$$

From (5) and (13) it follows that

$$\rho^2(s) = \pi^{-s}\,\Gamma^2\left(\frac{s}{2}\right) \int_{0\leftarrow 1} x^{-s}\,\omega(\bar{\varepsilon},\ x)\, dx + \pi^{s-1}\,\Gamma^2\left(\frac{1-s}{2}\right) \int_{0\nwarrow 1} x^{s-1}\,\omega(\varepsilon,\ x)\, dx, \tag{14}$$

where

$$\omega(\bar{\varepsilon},\ x) = \left| \begin{matrix} J_0(2\pi\bar{\varepsilon}x\rho) & J_0'(2\pi\bar{\varepsilon}x\rho) \\ F_\rho(\varepsilon,\ x) & F_\rho'(\varepsilon,x) \end{matrix} \right|_{\rho=1}, \qquad (15)$$

and

$$\rho(\varepsilon,\ x) = \frac{1}{2\pi i}\left\{\frac{\log 4\pi\bar{\varepsilon} - \gamma + 1 - \rho}{2x} - 2x\sum_{n=1}^{\infty}\tau(n)\frac{K_0(2\pi\varepsilon nx\rho)}{x^2 - n^2}\right\}. \qquad (16)$$

In formula (14) differentiation is effected over ρ and then ρ is put equal to 1. This is the formula sought for.

Mathematical Institute
of the University of Leningrad.

Recieved
22. III. 1936.

REFERENCES

[1] C. L. Siegel, Über Riemanns Nachlass zur analytischen Zahlentheorie. Quellen und Studien zur Geschichte der Mathematik, Astronomie und Physik, Bd. II, 1, 1932.
[2] R. O. Kuzmin, Bull. Acad. Sci. URSS, № 2, 115—124 (1930); ibid № 10, 1471—1491, (1934).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 3 (89)

PHYSIK

DIE BROWNSCHE BEWEGUNG DES GESTÜTZTEN STABES UND DIE TRANSVERSALSCHWINGUNGEN VON BRÜCKEN

Von S. U. UMAROV

(Vorgelegt von A. N. Krylov, Mitglied der Akademie, d. 20. III. 1936)

§ 1. Wir betrachten die Gleichung für die freie Bewegung eines elastischen homogenen Stabes:

$$\sigma S \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + EI \frac{\partial^4 u}{\partial x^4}. \tag{1}$$

Hier ist σ — die Raumdichte, S — der Querschnitt, E — der Elastizitätsmodul, I — das Trägheitsmoment in Bezug auf die Zentralachse. In diese Gleichung führen wir ein Dämpfungsglied $\left(-f\frac{\partial u}{\partial t}\right)$ und eine «zufällige» Kraft $\Phi(x, t)$ ein. Die Gleichung schreiben wir nun in der Form:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + 2h\frac{\partial u}{\partial t} + b^2\frac{\partial^4 u}{\partial x^4} = F(x, t) \tag{2}$$

mit

$$2h = \frac{f}{\sigma S}, \quad b^2 = \frac{EI}{\sigma S}, \quad F(x, t) = \frac{\Phi(x, t)}{\sigma S}.$$

Der Stab sei beiderseits gestützt:

$$u\Big|_{x=0} = 0; \quad u''\Big|_{x=0} = 0; \quad u\Big|_{x=l} = 0; \quad u''\Big|_{x=l} = 0. \tag{3}$$

Die Lösung hat bekanntlich die Gestalt:

$$u(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} S_n(t)\, X_n(x). \tag{4}$$

Auch $F(x, t)$ entwickeln wir nach den $X_n(x)$:

$$F(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} F_n(t)\, X_n(x); \tag{5}$$

$S_n(t)$ und $X_n(x)$ genügen den Gleichungen:

$$S_n'' + 2hS_n' + b^2\lambda^4 S_n = F_n(t), \tag{6}$$

$$X_n^{(IV)} - \lambda^4 X_n = 0, \tag{7}$$

wo λ^4 den Eigenwert-parameter bedeutet.

Die Lösung von (6) kann folgendermassen geschrieben werden:

$$S_n(t) = e^{-ht}\left[A_n \cos p_n t + B_n \sin p_n t + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{p_n}\int_0^t e^{h\tau} F_n(\tau) \sin p_n (t-\tau)\, d\tau\right] \tag{8}$$

mit

$$p_n = \sqrt{\frac{b^2\pi^4 n^4}{l^4} - h^2} = \sqrt{\omega_n^2 - h^2}.$$

Die Koeffizienten A_n, B_n sind aus den Anfangsbedingungen zu bestimmen.

Die Lösung von (7) ist für die Randbedingungen (3):

$$X_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}. \tag{9}$$

Die $X_n(x)$ bilden ein vollständiges orthogonales normiertes Funktionensystem.

§ 2. Gleichung (6) ist mit der Gleichung für die Brownsche Bewegung eines harmonischen Vibrators identisch (bei Abwesenheit von «systematischen» Kräften), woraus folgt, dass man ohne Mühe die Wahrscheinlichkeitsdichte der Verschiebungen gewinnen kann (1).

Die Vahrscheinlichkeit dafür, dass u im Bereich

$$u \leqslant \sum_{n=0}^{\infty} S_n(t)\, X_n(x) \leqslant u + du \tag{10}$$

liegt, ist gleich

$$W\, du = \prod_n \frac{1}{\sqrt{2\pi D_n(t)}} \int \cdots \int \exp\left[\frac{\sum_{n=0}^{\infty} (s_n - q_n)^2}{2D_n(t)}\right] ds_1 ds_2, \tag{11}$$

wo $S_n(t)$ aus (8) zu entnehmen und

$$q_n = e^{-ht}\,(A_n \cos p_n t + B_n \sin p_n t) \tag{12}$$

ist. Aus der Theorie des harmonischen Vibrators hat man:

$$D_n(t) = \frac{h}{2a\alpha_n^2}\left[\frac{1 - e^{-2(h+\alpha_n)t}}{h+\alpha_n} + \frac{1 - e^{-2(h-\alpha_n)t}}{h-\alpha_n} - \frac{2\,(1 - e^{-2ht})}{h}\right] \tag{13}$$

mit $\alpha_n^2 = h^2 - \omega_n^2$; a ist eine neue Konstante. Das Integrationsgebiet ist durch (10) gegeben. Setzt man $\frac{s_n - q_n}{\sqrt{2D_n(t)}} = \sqrt{\pi}\,\xi_n$, so wird:

$$W\, du = \int \cdots \int e^{-\pi \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n^2} d\xi_1 d\xi_2 \ldots \tag{11a}$$

mit dem Integrationsgebiet:

$$u - \sum_{n=0}^{\infty} q_n X_n \leqslant \sqrt{2\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{D_n} X_n \xi_n \leqslant u - \sum_{n=0}^{\infty} q_n X_n + du. \tag{10a}$$

Nach Ausführung der Integration hat man:

$$W = \frac{1}{\sqrt{\frac{4\pi}{l}\sum_{n=0}^{\infty} D_n \sin^2\frac{n\pi x}{l}}} \exp\left[-\frac{l\left(u - \sqrt{\frac{2}{l}}\sum_{n=0}^{\infty} q_n \sin\frac{n\pi x}{l}\right)^2}{4\sum_{n=0}^{\infty} D_n \sin^2\frac{n\pi x}{l}}\right]. \qquad (14)$$

§ 3. Für $t \to \infty$, d. h. für Zeiten, für welche die freien Schwingungen praktisch abgeklungen sind, hat man:

$$q_n \to 0, \quad D_n(\infty) = \frac{1}{2a\omega_n^2};$$

$$W_{t\to\infty} = \sqrt{\frac{ab^2\pi^3}{2l^3\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n^4}\sin^2\frac{n\pi x}{l}}} \exp\left[-\frac{ab^2\pi^4}{2l^3\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n^4}\sin^2\frac{n\pi x}{l}}u^2\right]. \qquad (15)$$

Die Erwartungswerte sind hier gleich:

$$\bar{u} = 0, \quad \bar{u^2} = \frac{l^3}{ab^2\pi^4}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n^4}\sin^2\frac{n\pi x}{l} = \frac{1}{6ab^2 l}[x^4 - 2lx^3 + l^2x^2]. \qquad (16)$$

Ist der Anfangszustand Ruhe in der Gleichgewichtslage, so hat man ebenfalls $q_n = 0$, und

$$\bar{u} = 0; \quad \bar{u^2} = \frac{2}{l}\sum_{n=0}^{\infty} D_n \sin^2\frac{n\pi x}{l}. \qquad (16a)$$

§ 4. Für die Brownsche Bewegung hat man bekanntlich $a = \frac{\rho}{2kT}$, wo ρ die lineare Dichte, T die absolute Temperatur, k die Boltzmannsche Konstante bedeutet.

Aber wir können die Formeln (14) und (16) auch auf die Transversalschwingungen einer Brücke — verursacht durch «zufällige» Kräfte — anwenden, wenn wir die Brücke durch einen beiderseitsgestützten Balken ersetzen.

Die Formeln geben hier das Wahrscheinlichkeitsgesetz für die Verschiebungen und auch das $\bar{U}^2$, die Konstante a muss aber aus dem Experiment bestimmt werden. Ist a ermittelt, so kann man die Formeln (14) und (16) direkt mit dem Experiment vergleichen [die entsprechenden Formeln für das Rollen des Schiffes im Seegange werden sehr gut bestätigt (²)].

Zum Schluss möchte ich auch an dieser Stelle Prof. G. Krutkov für wertvolle Bemerkungen und Ratschläge meinen tiefsten Dank ausdrücken.

Lebedewsches Physikalisches Institut
der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.
Moskau.

Eingegangen
d. 20. III. 1936.

ZITIERTE LITERATUR

[1] G. Krutkov, C. R. Acad. Sci. URSS, III, 7 (1935); II, 3, 158 (1934).
[2] Г. Е. Павленко, Качка судов, 300 (1935).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 3 (89)

PHYSIK

ÜBER DIE EINDRINGUNG VON KUPFER- UND GOLDIONEN IN DURCHSICHTIGE KRISTALLE VON NaCl UND KCl

Von S. A. ARCYBYŠEV, M. N. BOGOMOLOVA, N. V. BORISOV und I. CH. REPŠE

(Vorgelegt von S. I. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 26. III. 1936)

Es wurden von uns die Beweglichkeiten von Kupfer- und Goldionen in Steinsalz und Silvin untersucht. Diese Beweglichkeiten können (ohne Berücksichtigung der Korrektion wegen Diffusion) folgendermassen dargestellt werden:

Die Beweglichkeiten von Ionen von Au in NaCl . . . . $2 \cdot e^{-\frac{12300}{T}} \frac{\text{cm}^2\,\text{sec}^{-1}}{\text{V}}$

» » » » » Cu » NaCl . . . $10{\cdot}5 \cdot e^{-\frac{13100}{T}} \frac{\text{cm}^2\,\text{sec}^{-1}}{\text{V}}$

» » » » » Au » KCl . . . $133{\cdot}6 \cdot e^{-\frac{15000}{T}} \frac{\text{cm}^2\,\text{sec}^{-1}}{\text{V}}$

» » » » » Cu » KCl . . . . $645 \cdot e^{-\frac{15200}{T}} \frac{\text{cm}^2\,\text{sec}^{-1}}{\text{V}}$

Der Diffusionkoeffizient von Kupfer in NaCl ergab sich zu

$$D = 1.072 \cdot e^{-\frac{13100}{T}} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}.$$

Ferner wurden Versuche zur Bestimmung der Korrektion wegen Diffusion bei Beweglichkeitsbestimmungen von Kupferionen in Steinsalz durchgeführt. Es zeigte sich, dass während der Elektrolyse die Diffusion wesentlich langsamer vor sich geht als bei Abwesenheit des elektrischen Feldes. Deswegen sind die Korrektionen wegen der Diffusion relativ klein.

Die Goldkolloide im Gegensatz zu den Kupferkolloiden fallen bei Abkühlung des Kristalles bis 300—350° ohne darauffolgender Elektronenfärbung aus. Wenn in den Kristallen *U*-Centren vorhanden sind, fallen die Goldkolloide ebenso wie auch die Kupferkolloide unmittelbar bei der Elektrolyse aus, wobei die Ionenbeweglichkeiten erheblich geringer werden.

Gemäss dem Character der Temperaturabhängigkeit der Jonenbeweglickheiten kann man einige Schlussfolgerungen über den Mechanismus der Ionenbewegung ziehen. Allem Anschein nach, bestätigen unsere Versuche die unlängst von Schottky (1) aufgestellte Theorie.

Schliesslich wurden Absorptionskurven der Goldkolloide in Silvin gemessen. Es zeigte sich dabei eine gute Übereinstimmung mit den nach der Mie'schen Theorie berechneten Kurven.

Lebedewsches Physikalisches Institut
der Akademie der Wissenschaften der UdSSR
Moskau

Eingegangen
d. 27. III. 1936.

ZITIERTE LITERATUR

[1] W. Schottky, ZS. f. Phys. Chemie (B), 29, 335 (1935).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 3 (89)

PHYSIK

DIREKTER BEWEIS DES BIMOLEKULAREN SCHEMAS DES AUSLEUCHTENS DER ZINKPHOSPHORE

Von V. ANTONOV-ROMANOVSKIJ

(Vorgelegt von S. I. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 7. I. 1936)

Der bimolekularen Theorie des Abklingens gemäss ergibt sich für den einfachsten Fall, dass bei Abwesenheit von freien Elektronen die Helligkeit der Phosphoreszenz nach der Formel(1)

$$I = I_0(1 + pn_0t)^{-2}, I_0 = pn_0^2 \qquad (1)$$

abnehmen muss, wo t die Zeit, n_0 die Ionen- bzw. Elektronenkonzentration im Ausgangsmoment, p den Wert der relativen Wahrscheinlichkeit einer Wiedervereinigung des Ions mit dem Elektron bedeutet. Den Haupteinwand gegen die bimolekulare Theorie des Leuchtens der Phosphore erblicken die Vertreter (2) der monomolekularen Auffassung darin, dass das Abfallen der Helligkeit des Phosphoreszierens nur in seltenen Fällen nach Formel (1) verläuft.

Es lässt sich jedoch, von ganz allgemeinen und elementaren Annahmen ausgehend, nachweisen dass die bimolekulare Theorie des Leuchtens der Phosphore zum Abklingen nicht nur nach Formel(1) führen kann. Nehmen wir an, dass die Wahrscheinlickheit der Wiedervereinigung p (r) von Ion und Elektron von deren gegenseitigen Entfernung r abhängt. Im erregten Phosphor gibt es Ionen und Elektronen, welche auf verschiedenste Weise gegen einander gelegen sind; es gibt also Ionen, zu denen die Elektronen sich in grösserer Nähe befinden, und solche, von denen die Elektronen weiter abstehen. Mit der Zeit nehmen die ersteren, welchen eine grössere Neutralisierungswahrscheinlichkeit eigen ist, den zweiten gegenüber an Zahl ab. Hieraus folgt, dass allmählich nicht nur eine Abnahme der Dichte von Jonen und Elektronen stattfindet, sondern obendrein ein Prozess von schnellerer V e r a r m u n g des Phosphors an den Ionen, denen die Elektronen sich näher anschliessen. Bei der Ableitung von (1) wird bloss der allgemeinen Abnahme der Ionenkonzentration mit der Zeit Rechnung getragen, der selektive Charakter dieser Abnahme, welcher in der eben angedeuteten Verarmung sich äussert, bleibt dagegen völlig unberücksichtigt. Würde dieser Umstand als ein besonderer Faktor in Betracht gezogen, so müsste sich offenbar ein gegenüber der Formel (1) verlangsamter Ablauf der Extinktion ergeben*. Dieses Resultat stimmt auch mit den Versuchsergebnissen

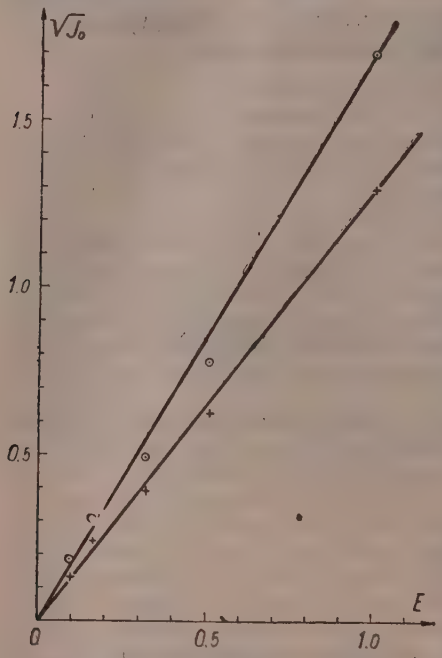
* Es lässt sich zeigen, dass im Falle von momentaner Erregung unter gewissen Bedingungen die Ionenkonzentration $n(t)$ im Laufe der Zeit abnimmt, nach der Formel

$$n(t) = \left\{\frac{1}{n_0} + 4\pi \int_0^\infty (1 - e^{-p(r)t})\, r^2 dr\right\}^{-1}.$$

Wenn die Wiedervereinigungswahrscheinlichkeit $p(r)$ mit Anwachsen der Entfernung zwischen Ion und Elektron nach dem Gesetz pe^{-hr} oder pr^{-m} usw. abnimmt, so ergeben sich Abklingungskurven, welche überhaupt sehr abgeflacht verlaufen und in befriedigender Weise mit den Versuchsergebnissen in Einklang stehen.

von Lenard u. a.[2, 3] überein, nach denen das Leuchten der Erdalkaliphosphore einen im Vergleich zur Hyperbel zweiter Ordnung (1) abgeflachten Verlauf aufweist.

Gewöhnlich dauert die Erregung der Phosphore recht lange, sodass ein Gleichgewicht zwischen Zu- und Abnahme der Ionen eintritt. Wenn die Energie E des auf den Phosphor auffallenden Lichtes nicht gross genug ist, um die Mehrzahl der Atome des Aktivators zu ionisieren, so wird (und welches auch immer der Mechanismus des Aulseuchtens sein mag)



$$I_0 = k_0 E, \qquad (2)$$

wo k_0 eine Konstante ist. In den der Sättigung nahekommenden Gebieten büsst das Anwachsen von I_0 mit Steigerung von E seinen linearen Charakter ein und verlangsamt sich.

Ein ganz anderes Bild bietet sich bei momentaner Erregung des Phosphors. Nehmen wir an, dass wir wieder weit von der Sättigung abstehen. Dann wird die im Phosphor sich einstellende Ionendichte n_0 der auf den Phosphor auffallenden Energiemenge E proportional, *d. i.*

$$n_0 = cE. \qquad (3)$$

Aus der monomolekularen Abklingungstheorie ergibt sich auf Grund der Unabhängigkeit der Phosphoreszenzzentren dass $I_0 = k'E$, ebensogut wie bei unbegrenzt anhaltender Erregung ist. Einigermassen komplizierter erscheint die Sache vom Standpunkt der bimolekularen Auffassung. Wie schon gesagt, gibt die Gleichung(1) überhaupt den wirklichen Gang der Erscheinung nicht wieder, da bei Ableitung der Formel (1) bloss die allgemeine Änderung der Ionenkonzentration berücksichtigt wurde. Demgemäss gilt die Gleichung lediglich für die Anfangsstadien des Abklingens, solange der Verarmungsprozess sich nicht entwickelt hat. Insbesondere gilt (1) für $t = 0$, d. h. wir haben immer:

$$I_0 = pn_0^2; \qquad (4)$$

aus (3) und (4) folgern wir, dass

$$I_0 = kE^2 \qquad (5)$$

ist, d. h. die Ausgangshelligkeit der Phosphoreszenz ist dem Quadrat der auffallenden Energie proportional. So erlangt denn der Versuch mit momentaner Erregung ausschlaggebende Bedeutung für die Wahl der oder jener Theorie des Abklingens.

Die Untersuchung des Leuchtens zweier Zinkphosphore mit Kupfer aktiviert (Metallgehalt nahezu normal) erwies uns, dass Formel (5) zutrifft. Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt. Es wurde mit dem Mikroskop [Beschreibung der Vorkehrung siehe [5]] das Photometrieren von

Phosphor A

$E=1$	$t\cdot10^2$	1.14	1.76	1.90	2.07	2.51	2.80	3.22	3.97	5.13	6.92?	
	I	1	0.655	0.570	0.493	0.428	0.371	0.322	0.280	0.243	0.211	
$E=0.51$	$t\cdot10^2$	1.95	3.0	3.3	4.1	5.2	7.1					
	I	0.183	0.158	0.138	0.120	0.106	0.090					
$E=0.32$	$t\cdot10^2$	1.55	2.24	2.88	3.92	4.96	7.23?	9.01?				
	I	0.106	0.090	0.0782	0.0678	0.0590	0.0511	0.0444				
$E=0.164$	$t\cdot10^2$	2.01	2.98	4.00	5.64	6.68	7.57		$E=0.10$	2.00	4.59	7.00
	I	0.0444	0.0385	0.0334	0.0291	0.0252	0.0219			0.0147	0.0128	0.0111

Phosphor B

$E=1$	$t\cdot10^2$	1.07	1.41	1.63	1.73	2.12	2.2	2.3	2.86	3.4		
	I	1	0.655	0.570	0.493	0.428	0.371	0.322	0.280	0.243		
$E=0.51$	$t\cdot10^2$	1.26	1.61	2.13	2.44	2.56	3.02	3.39	3.88			
	I	0.251	0.218	0.188	0.164	0.143	0.126	0.107	0.093			
$E=0.32$	$t\cdot10^2$	1.31	1.85	2.08	2.38	2.96	3.34	4.7				
	I	0.137	0.123	0.103	0.0895	0.0776	0.0675					
$E=0.164$	$t\cdot10^2$	1.03	1.50	2.22	2.63	3.67	4.1	0.0291	$E=0.10$	1.51	2.58	3.58
	I	0.0678	0.0590	0.0511	0.0444	0.0385	0.0334			0.0252	0.0219	0.0190

einzelnen Kriställchen des Phosphors vorgenommen (die Ausmasse der Kriställchen sind von der Grössenordnung von einigen Zehnern μ).

Die Prüfung des Leuchtens eines einzelnen Kriställchens hat vor der Untersuchung einer ganzen Pulvermasse des Phosphors gewisse Vorzüge, insofern dabei von einer etwaigen Beeinflussung des Abklingens durch die Dicke der Phosphorschicht ([4]) abgesehen werden kann.

Die Erregung wurde mit Funkenlicht ausgeführt. Da der Prozess des Ausleuchtens bei den ZnS-Cu-Phosphoren eine äusserst lange Dauer im Verhältnis zur Funkenentladung hat, so darf eine solche Erregung als momentan gelten. Die Abschwächung der Erregungsenergie E geschah durch metallische Netze. In Anbetracht des Umstandes, dass die Vornahme der Ablesungen bei visualem Photometrieren ein gewisses Zeitintervall benötigt, wurden nicht die eigentlichen Grössen I_0, sondern eine Reihe von Werten von $I(t)$, von einem Moment $t \sim 0.01$ Min. nach der Erregung an, der experimentellen Bestimmung unterworfen. Die Messungsergebnisse sind in der Tabelle (S. 99) niedergelegt. Darauf wurde die graphische Darstellung der Werte von $\frac{1}{\sqrt{I(t)}}$ in Funktion von t ausgeführt. Es erwies sich, dass für diese Koordinaten die experimentellen Werte von $\frac{1}{\sqrt{I(t)}}$ für die Anfangsstadien des Abklingens ($t < 0.05$ Min.) sich einer Geraden gut einfügen; dieser Umstand erlaubt durch Extrapolieren die Werte von $\frac{1}{\sqrt{I_0}}$ mit grosser Genauigkeit zu berechnen. Für verschiedene Erregungen werden verschiedene Geraden erhalten, welche aber alle einander parallel verlaufen, in vollem Einklang mit Formel (1), aus welcher unter Verwertung von ([5]) folgt:

$$\frac{1}{\sqrt{I}} = \frac{1}{\sqrt{I_0}} + \sqrt{p}\, t = \frac{1}{\sqrt{kE}} + \sqrt{p}\, t. \qquad (6)$$

Die für zwei Kriställchen von verschiedenen Phosphorarten ermittelten Werte von $\sqrt{I_0}$ als Funktion von E sind auf der Abbildung (S. 98) dargestellt. Aus der Abbildung lässt sich mit genügender Bestimmtheit eine quadratische Abhängigkeit der Anfangshelligkeit der Phosphoreszenz von der Energie des auffallenden Lichtes folgern.

Lebedewsches Physikalisches Institut.
Akademie der Wissenschaftender UdSSR.
Moskau.

Eingegangen
d. 7. I. 1936.

ZITIERTE LITERATUR

[1] Wawilow, Sow. Phys, 5, 369 (1934). [2] Lenard u. a., Handbuch d. Exper. Phys., XXIII, Teil 1, 166, (1928). [3] Lenard u. a., ibid, S. 134. [4] Lewschin u. Antonoff-Romanovsky, Sow. Phys., 5, 796 (1934). [5] Antonoff-Romanovsky, Sow. Phys, 7, 366 (1935).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 3 (89)

PHYSIQUE

L'INTENSITÉ DE LA VALENCE ET LA STRUCTURE DES MOLÉCULES

Par V. RASUMOVSKIJ

(Présenté par N. Semenov, de l'Académie, le 13 III 1936)

Nous basant sur la façon de voir selon laquelle les électrons de valence des atomes sont libres (non couplés), tandis que les électrons non valents sont accouplés, nous introduisons la conception suivante: dans la formation des molécules la liaison simple entre deux atomes quelconques se réalise au moyen d'une combinaison deux à deux d'électrons de valence libres fournis chaque fois seulement par l'un des deux atomes réagissant:

$$H^0 + {}^0H \longrightarrow H_0^0 + H \longrightarrow H \longleftrightarrow H; \quad H + {}_0^0Cl \longrightarrow H \longrightarrow Cl,$$

$$(C_6H_5)_3C_0^0 + C(C_6H_5)_3 \longrightarrow (C_6H_5)_3C \longleftrightarrow C(C_6H_5)_3.$$

Puisque le processus de mise en doublets des électrons s'accompagne d'un effet thérmique positif et que l'énergie du système électronique stable, qu'est le doublet de valence, correspond à un minimum, les électrons de valence libres, à l'opposé de ceux mis en doublets, doivent posséder un excès d'énergie en réserve.

C'est pourquoi les molécules ayant dans leur système des électrons de valence libres sont non saturées énergétiquement, tandis que celles ne renfermant dans leur système que des électrons mis en doublets sont énergétiquement saturées.

Selon nos idées le critérium essentiel pour établir la distinction des électrons de valence en libres et accouplés est donné par la réserve (provision) d'énergie des systèmes formés de deux électrons de valence libres.

A la difference du principe de Pauli nous considérons que les systèmes d'électrons de valence libres se formant par combinaison deux à deux peuvent avoir des réserves d'énergie de différente grandeur et doivent être caractérisés, en consequence, par différents degrés de stabilité.

Dans ces conditions la caractéristique énergétique de chaque liaison chimique correspond à la réserve d'énergie de chaque système composé de deux électrons de valence libres ou bien est determinée par le degré de mise en doublet de chaque paire d'électrons de valence libres*.

* Conformément à ce fait que la quantité d'énergie des électrons de valence libres est supérieure à celle des mêmes électrons accouplés, les volumes moléculaires des molécules non saturées doivent être supérieurs à ceux des molécules saturées (Buff, 1865; Schiff, 1883). Il est naturel que dans une série de composés non-saturés, parallèlement à la variation du degré de mise en doublets des électrons de valence libres devra se produire également une variation de leurs volumes moléculaires.

Afin de préciser le rapport entre les degrés de saturation énergétique des molécules saturées et non saturées, nous établissons deux limites de la variation de la saturation pour toutes les molécules de composés chimiques sans exception.

La limite supérieure de la saturation énergétique est définie pour nous par l'énergie d'électrons absolument libres, c'est-à-dire par une provision maxima d'énergie des électrons.

La limite inférieure de la saturation énergétique correspond à l'énergie d'électrons absolument accouplés, c'est-à-dire; à une provision d'énergie égale à zéro.

Les limites de la saturation énergétique, tout comme celles de la polarité, ne sont rien qu'une façon abstraite de caracteriser l'état idéal des molécules de composés chimiques énergétiquement saturées et non saturées. Cela tient à ce que, non seulement dans les molécules, mais même dans les atomes envisagés séparément, le degré de mise en doublets des électrons libres est pourtant différent de zéro, ce qui s'explique par le fait que dans les atomes séparés, sans parler des atomes d'éléments formant les molécules, chaque électron de valence libre, sous l'influence des forces de répulsion exercées par d'autres électrons libres, ainsi que d'électrons non valents, éprouve des altérations de la direction de son mouvement.

Il n'est donc que très naturel que pour une distribution plus compacte des électrons, en vertu de l'accroissement de l'intensité du processus exothermique de combinaison d'électrons de valence libres en doublets, s'accomplisse une dégradation plus intense de l'énergie des électrons de valence libres.

Analysant la propriété des électrons de se combiner par couples, il faut dire que, plus est élevée la valence et plus est grand le nombre des électrons de l'atome de l'élément, d'autant moindre doit être la caractéristique énergétique et, par conséquent, d'autant plus élevé doit être le degré de mise en doublets des électrons de valence libres de l'atome donné.

Par là s'explique le fait bien connu que la valence maxima des atomes ne se manifeste pas toujours: la tendance à la manifestation par les atomes de cette valence maxima baisse en passant aux éléments polyvalents et aux éléments lourds.

Ainsi, par exemple, l'aluminium trivalent manifeste presque toujours sa valence maxima.

Le soufre hexavalent figure dans les molécules comme hexavalent (SF_6; H_2SO_4) aussi bien que comme tetravalent (SO_2) et comme divalent (H_2S).

En même temps, le chlore heptavalent ne figure dans la grande majorité des cas qu'à titre d'élément monovalent (HCl, C_2H_5Cl, NaCl, C_6H_5Cl, LiCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$, CCl_4, Cl_2O, ClOH,....).

Certes, la quantité d'énergie des systèmes formés de deux électrons de valence libres dépend également de conditions purement extérieures, lesquelles à leur tour déterminent d'avance divers degrés de compacité ou de dispersité de la distribution des électrons dans les atomes.

Mais il n'en résulte aucunement que les électrons libres, en vertu du processus même de leur accouplement, soient dépourvus de leur fonction de valence et que la valence maxima des atomes manque à se manifester du fait que les électrons de valence figurent dans les atomes à titre de non valents.

Dans le cas considéré nous ne sommes en présence que d'une diminution de la provision d'énergie des électrons de valence libres, d'une part, et d'une transformation des valences principales de l'atome en valences de coordination, d'autre part.

Ainsi, plus le degré de mise en doublets des électrons libres de l'atome est élevé, c'est-à-dire plus la distribution des électrons dans l'atome est compacte, d'autant moindre sera sa valence principale et d'autant plus élevée sa valence de coordination.

De plus, dès qu'une certaine limite d'accroissement du degré de mise en doublets des électrons de valence libres se trouve franchie, il se produit aussi, en pleine conformité avec le degré de diminution de la provision d'énergie des électrons de valence libres, une dégradation de la valence coordinatrice des atomes, répondant au passage d'une forme de la valence coordinatrice en une autre, c'est-à-dire de celle du premier ordre en celle du second, du second ordre au troisième, etc*.

Si la compacité de la distribution des électrons dans les atomes des éléments dépend du nombre des électrons de valence, la compacité de la distribution des électrons dans les molécules, d'autre part, dépend du degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes de leur système.

Cela tient à ce fait que le rapprochement des électrons de valence vers les atomes dans les molécules provoque non seulement par induction une augmentation du degré de rapprochement des électrons de la liaison de valence vers d'autres atomes se trouvant situés dans la sphère d'attraction des atomes donnés, mais encore un tassement de leurs propres électrons de valence (ne participant pas à la liaison).

En outre, le rapprochement des électrons de valence vers les atomes des molécules provoque par induction également une augmentation du degré de rapprochement des électrons non valents vers leurs sphères extérieures.

Nous arrivons donc à la conclusion que plus sera grand le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes des molécules, plus sera compacte la distribution des électrons dans les systèmes moléculaires et d'autant plus élevé sera le degré de mise en doublets de leurs électrons de valence libres et, par conséquent, d'autant plus faible sera l'intensité de leurs liaisons de valence principales.

C'est pour cette raison que l'intensité des liaisons de valence principales des molécules, de même que le rapport entre les grandeurs de leurs valences principale et de coordination doivent être déterminés tant par la différence des polarités des atomes que par la force de résistance opposée par les atomes au rapprochement des électrons de valence et par le degré de mobilité des électrons.

Entant que tous les électrons de l'atome sont des individus et que les effets probables de l'action mutuelle de chaque paire d'électrons libre de l'atome ne sauraient être strictement égaux, pour autant dans l'atome d'un élément quelconque chaque paire d'électrons de valence libres doit présenter un degré d'accouplement rigoureusement déterminé, exclusivement propre à elle seule. Donc, il est évident que dans les atomes des éléments une partie des électrons libres est plus accouplée, tandis qu'une autre partie l'est moins, d'où il s'ensuit que dans un seul et même atome chaque paire d'électrons libres jouit d'une caractéristique énergétique bien déterminée et au cours des processus de groupement des atomes en molécules chaque paire d'électrons libres éprouve une altération différente de sa provision d'énergie et, par conséquent, une variation différente de son degré de mise en doublet.

C'est pour cela que, quoique dans la formation des molécules tant à liaisons simples qu'à liaisons miltiples, chaque paire d'électrons de valence ne soit fournie que par un seul des deux atomes se combinant, toutes les diverses liaisons au sein de la molécule jouissent de caractéristiques énergétiques différentes, la liaison double n'étant pas équivalente à deux liaisons simples et la liaison triple, à son tour, n'étant équivalente ni à trois liaisons simples, ni à aucune combinaison d'une liaison double avec une liaison simple.

---

* Dans notre classification le terme de valence de coordination ou coordinatrice embrasse dans sa signification non seulement les réactions d'association aux depens des liaisons colléterales (Nebenvalenz), mais encore les forces chimiques des processus d'hydratation, de solvatation, d'adsorption etc.

En illustrant ces raisonnements par un exemple, nous pouvons dire que si, suivant le schéma:

$$\bar{A}\,\vdots + \overset{+}{A} \longrightarrow \overset{+}{A} \rightleftarrows \bar{A} \rightleftarrows \bar{A} \rightleftarrows \overset{+}{A};\quad \bar{A}\,\vdots + \overset{+}{B} \longrightarrow A \rightleftarrows B,$$

quatre électrons de valence libres passent simultanément de l'atome A^- à l'atome A^+ ou à l'atome B^+ alors, dans le premier cas aussi bien que dans le second, les paires d'électrons de valence libres présenteront chaque fois des degrés de mise en doublet différents, autrement dit: une paire sera plus, accouplée, l'autre plus libre.

Cette manière de voir nous étant acquise, nous adoptons des désignations symboliques, à savoir: une flèche pour la paire d'électrons libres plus accouplée, et pour la paire moins accouplée, à l'effet d'en faire ressortir le degré relativement faible de mise en doublet, une flèche interrompue par un petit cercle pour chaque électron (—o→).

Ici la flèche indique la direction du mouvement de l'électron. Les flèches à deux pointes ←→ et ←o→ représentent un mouvement des électrons symétrique dans l'espace et dans le temps.

C'est seulement en envisageant la valence principale idéale des atomes comme une forme de manifestation de l'énergie de deux électrons absolument libres et la valence de coordination idéale des atomes comme une forme de manifestation de l'énergie de deux électrons totalement mis en doublet, que nous pourrons trouver les caractéristiques distinctives de ces deux formes de valence pour tous les atomes et pour toutes les molécules.

Tout naturellement, si la valence principale des atomes correspond à une provision d'énergie des électrons de valence limitée par un minimum strictement déterminé, pour des valeurs de l'énergie dépassant cette limite c'est l'intensité des valences principales des atomes qui est seule à varier. Il est évident, du reste, que si l'énergie des électrons de valence n'atteint pas la valeur requise, alors les électrons de valence de l'atome en question rempliront les fonctions des valences coordinatrices.

De plus, à mesure de l'augmentation du degré de mise en doublets des électrons de valence, la caractéristique énergétique en diminuera et d'une façon conforme s'effectuera le changement d'intensité des valences coordinatrices des atomes.

Ainsi, lorsque dans les molécules non saturées à liaisons doubles ou triples le degré d'accouplement des électrons de valence excède une certaine limite, autrement dit, lorsque la provision d'énergie des électrons de valence libres descend au-dessous d'une certaine valeur limite, la valeur de la valence coordinatrice des molécules non saturées données doit être sensiblement supérieure à celle de leur valence principale.

Nous pouvons en déduire que dans certaines molécules à liaisons doubles et multiples les réactions d'association s'accomplissant à la saturation de leurs valences coordinatrices doivent être accompagnées d'un effet thermique relativement plus élevé que ce n'est le cas pour les réactions d'association s'effectuant aux dépens de la saturation des valences principales. Par exemple, pour la réaction d'addition du brome au tétra-phényléthylène l'effet thermique est égal à zéro (c'est-à-dire que l'addition ne s'effectue pas) tandis que les réactions d'addition d'atomes et de molécules à un nombre de composés saturés divers s'accompagnent d'un effet thermique considérable.

En résumé, tant dans les atomes séparés que dans les molécules simples ou complexes, à mesure de l'augmentation du degré de mise en doublets des électrons de valence, il doit se produire d'abord un affaiblissement d'intensité de leurs valences principales accompagné de renforcement des valences de coordination, lesquelles, à leur tour, vont décroître dans la suite.

Ainsi donc, le degré d'accouplement croissant des électrons de valence des systèmes atomiques et moléculaires entraîne, d'une part, une diminution progressive de la solidité de l'addition d'atomes et de molécules qui leur sont identiques ou non et, d'autre part, une complication de la struc-

ture des dits systèmes, c'est-à-dire des processus d'association (polymérisation coordinatrice) et de formation de groupements complexes.

Il va sans dire que moins le degré de mise en doublets des électrons de valence des atomes des groupements complexes et polymères donnés augmentera au cours du processus de formation de molécules associées et complexes, d'autant moindre sera l'effet thermique de ce processus dans la suite.

Des preuves nous en sont fournies dans les travaux de W.Biltz [1] qui a montré qu'après l'association à la molécule de LiCl de trois molécules de NH_3 il se produit une altération de la solidité de l'association de molécules subséquentes de NH_3 et que l'effet thermique de la formation du complexe $BaCl_2.8NH_3$ est proportionnellement bien moindre que celui de la formation de $BaCl_2.NH_3$.

Comme le degré de compacité de la distribution des électrons dans la molécule est déterminé par le degré de rapprochement des électrons de valence vers les atomes, il en résulte naturellement que plus sera grande la mobilité des électrons de valence, plus sera élevé le degré de mise en doublets des électrons des molécules et, par conséquent, plus sera grande l'intensité de leur valence de coordination.

Ainsi, une augmentation continue de la mobilité des électrons dans les systèmes moléculaires doit s'effectuer parallèlement à un affaiblement continu de leur valence principale et avec une dégradation de leur valence coordinatrice, s'accompagnant de formation de complexes de plus en plus multiples ou bien, en cas de molécules d'une seule et même substance, d'une complication croissante des polymères ou des molécules associées.

Par conséquent, la complication continue de la structure des molécules correspond à un accroissement continu du degré d'accouplement des électrons de valence.

Certes, de pair avec la variation du degré d'accouplement des électrons de valence se modifie non seulement le caractère de la liaison chimique des atomes à l'intérieur des molécules et de leurs groupements complexes, mais aussi l'état physico-chimique (colloïdal, gélatineux, en solution ionique) de la substance.

Il est évident qu'une condition nécessaire de la continuité des processus de complication de la structure des molécules et de l'augmentation du degré d'accouplement des électrons de valence est l'absence complète de dissociation des molécules complexes en molécules simples et de ces derniers en les groupes atomiques ou atomes les composant; autrement dit, l'absence de tout processus de désaccouplement d'électrons de valence, c'est-à-dire de désunion de couples ou doublets d'électrons de valence en électrons libres individuels constituants.

Toutefois, pour autant que le degré de dissociation des molécules les plus «à polarité latente» ou «à dissociation potentielle» ne descend jamais rigoureusement à zéro, le processus de saturation des valences tant principales que coordinatrices doit présenter dans toutes les molécules, sans exception aucune, un caractère discontinu.

Manuscrit reçu
le 13. III. 1936.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] W. Biltz, ZS. anorg. u. allg. Chem., 127, 15 (1923); 130, 93 (1923).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 8 (89)

CHEMIE

KOMPLEXE FLUORIDE. II

DIE HYDROLYSE DES BOROFLUORID-IONS

Von J. G. RYSS und N. P. BAKINA

(Vorgelegt von I. V. Grebenščikov, Mitglied der Akademie, d. 16. I. 1936)

Ungeachtet der sich verbreitenden Anwendung der Borfluorwasserstoffsäure und ihrer Salze in der Technik (z. B. für die elektrolytische Verbleiung und die Raffination des Bleis), besitzen wir noch keine ausreichenden Analysenmethoden für dieselben und sind über ihre hauptsächlichen physikalisch-chemischen Konstanten, darunter auch über die Hydrolysenkonstante des BF_4'-Ions, im Ungewissen. Die letztere bedingt die Stabilität der HBF_4'-Salzlösungen, insbesondere von Metallen, die schwerlösliche Fluoride bilden; auch ist sie für die Möglichkeit einer azidimetrischen HBF_4-Bestimmung massgebend.

Nach Wilke-Dörfurt und Balz (1) lässt sich die Hydrolyse des BF_4'-Ions durch die Gleichung:

$$BF_4' + 3H_2O \rightleftarrows H_3BO_3 + 3H^+ + 4F^-,$$

qualitativ darstellen, aus der zugleich hervorgeht, dass die Alkalisalze der HBF_4 sauer reagieren.

Kern und Jones (2) stellten azidimetrische Titrationen der HBF_4-Säure in Gegenwart verschiedener Indikatoren an und bestimmten aus den entsprechenden Kurven den pH-Wert einer $NaBF_4$-Lösung zu $\sim$5.0, was einer schwachen Hydrolyse des BF_4' entsprechen dürfte. Unsere Angaben zeugen aber davon, dass der wirkliche pH-Wert solcher Lösungen um ein Bedeutendes niedriger ist.

Experimenteller Teil

Um für die Hydrolyse des BF_4'-Ions die Konstantenwerte zu ermitteln, bedienten wir uns einer ähnlichen Methode wie beim Studium der SiF_6''-Hydrolyse (3): es wurde nämlich der Wasserstoffexponent von Kaliumfluoridlösungen verschiedener Konzentration bestimmt, die an KBF_4 und Borsäure gesättigt waren. Der bestimmte Löslichkeitswert der Borsäure erübrigte die Gleichgewichtseinstellung nach beiden Richtungen. Die pH-Messungen wurden an den Lösungen 1—2 Tage nach ihrer Bereitung vorgenommen. Durch wiederholte Messungen konnte festgestellt werden, dass der pH-Wert im Laufe der Zeit keinerlei Veränderungen erfährt*.

* Wiederholte Bestimmung ergab an einer 0.9690-molaren KF-Lösung, die an KBF_4 und H_3BO_3 gesättigt war, 1 Monat nach der ersten Bestimmung eine Erhöhung des pH-Wertes um 0.01.

Die Gefässe zur Aufbewahrung der Lösungen und für die pH-Messung wurden mit einem von ungesättigten Verbindungen befreiten Paraffinüberzug versehen. Die Messungen wurden mittels einer Wasserstoffelektrode und einer gesättigten Kalomelvergleichselektrode ausgeführt. Als Stromschlüssel diente eine gesättigte KCl-Lösung in Agar. Die EMK der Kette wurde mittels eines Raps'schen Kompensators bestimmt.

Das borfluorwasserstoffsaure Kalium wurde, wie folgt, erhalten: chemisch reine Flussäure (~40%-ig), die nur Spuren von Kieselfluorwasserstoffsäure enthielt, wurde mit chemisch reiner Borsäure gesättigt.

Nach Abfiltrieren des beim Abkühlen in Eis ausgeschiedenen Borsäureüberschusses wurde die Borfluorwasserstoffsäure mit einem Überschuss von Kaliumchlorid gefällt. Der Niederschlag von borfluorwasserstoffsaurem Kalium wurde bis zum Verschwinden der Cl'-Reaktion mit Eiswasser ausgewaschen. Chemisch reines Kaliumfluorid und Borsäure wurden zweimal umkristallisiert (ersteres in einem Platingefäss).

Tab. 1 enthält die Versuchserbgenisse bei 18°C. Zu gleicher Zeit wurden die pH-Werte einer gesättigten (0.0328 molaren) und einer 0.00328 molaren KBF_4-Lösung bestimmt.

Die Gleichung der Hydrolyse des BF_4'-Ions:

$$BF_4' + 3H_2O \rightleftarrows H_3BO_3 + 4F' + 3H^*,$$

ergibt den Wert der Gleichgewichtskonstante für gesättigte Borsäurelösungen:

$$K = \frac{a_H^3 \cdot a_F^4}{a_{BF_4} \cdot a_{H_2O}^3};$$

in diesem Ausdruck bezeichnet a die Aktivität der betreffenden Komponente. Die beständige Aktivität der Borsäure ist in den Konstantenwert miteingeschlossen.

Da die Lösung auch bezüglich des KBF_4 gesättigt ist, so ist das Produkt der Ionenaktivität des letzteren der Konstante

$$P = a_K \cdot a_{BF_4}$$

gleich. Hieraus folgt dass

$$K = \frac{a_H^{3*} \cdot a_K \cdot a_F^4}{P \cdot a_{H_2O}^3} = \frac{a_H^3 \cdot m_K \cdot m_F^4 \cdot \gamma_{KF}^5 \cdot \gamma_F^3}{P \cdot a_{H_2O}^3}.$$

Hier bedeutet $\gamma_{KF} = \sqrt{\gamma_K \cdot \gamma_F}$ den stöchiometrischen Aktivitätskoeffizienten des Kaliumfluorids, γ_F den Aktivitätskoeffizienten des Fluorions, m_K und m_F—die Molaritäten des Kalium- bzw. Fluorions (in g-Molen/ 1000 g Wasser).

Im Hinblick auf den geringen Hydrolysengrad des BF_4' in KF-Lösungen kann die Molarität von F' näherungsweise gleich der Molarität der benutzten KF-Lösung angenommen werden. In molaren und halbmolaren KF-Lösungen kann man auch $m_K = m_{KF}$ setzen. Für schwächere Lösungen muss man die Löslichkeit von KBF_4 in Betracht ziehen:

$$m_K = m_{KF} + m_{KBF_4},$$

m_{KBF_4} errechnet sich aus der Gleichung

$$(m_{KF} + m_{KBF_4}) \cdot (m_{KBF_4} \cdot \gamma_{KBF_4}^5) = P.$$

Die Grösse von γ_{KBF_4} wurde gleich γ_{KNO_3} in Lösungen gleicher ionaler Stärke gesetzt.

$a_{KBF_4} = P$ kann durch Extrapolieren der Stolbas'schen Angaben (4) über die Löslichkeit von KBF_4 bei 18° errechnet werden: $0.0328 \frac{\text{Mol}}{1000\,g} H_2O$* Der geschätzte Aktivitätskoeffizient von KBF_4 in der Lösung von der ionalen Stärke $M = 0.0328$, bei einer Grösse von $\gamma = 0.84$ (analog KNO_3) ergibt:

$$a_{KBF_4} = m^2 \cdot \gamma^2 = 0.0328^2 \cdot 0.84^2 = 7.59 \cdot 10^{-4}.$$

Die Grösse γ_{KF} wurde für 25° aus den von Lange und Eichler (6) zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen durchgeführten Messungen interpoliert.

Die Aktivitätskoeffizienten von KF fallen in dem benutzten Messbereich praktisch mit γ_{NaCl} zusammen, was auch in Anbetracht ihrer Ähnlichkeit zu erwarten war (wenn man von entgegengesetzten Vorzeichen der Ladungen des $K^{\cdot}$ und Cl', sowie des $Na^{\cdot}$ und F' Abstand nimmt). Dementsprechend ist auch die Vermutung wahrscheinlich, dass das γ_F in KF-Lösungen ungefähr dem γ_{Na} in NaCl-Lösungen gleich sein müsste. Die Grössen der letzteren wurden aus den Angaben von Hass und Jellinek (7) interpoliert.

Die Resultate der Berechnung werden in Tab. 1 angeführt:

Tabelle 1

Molarität von KF	pH	Aktivitätskoeffizient		Aktivität des Wassers	lg K
		von KF	von F		
0.9690	7.48	0.65	0.84	0.96	—19.94
0.4845	6.81	0.68	0.815	0.98	—19.46
0.2423	6.18	0.73	0.82	0.99	—19.10
0.1212	5.74	0.776	0.84	0.995	—19.08

Aus dem Mittelwert $\lg K = -19.40$, folgt die Gleichgewichtskonstante für 18°:

$$K = 2.51 \cdot 10^{-19}.$$

Die Bestimmung des Wasserstoffexponenten von KBF_4-Lösungen mittels Chinhydronelektrode ergab folgende Resultate:

Tabelle 2.

Molarität	pH
0.0328 (gesättigt)	2.50
0.00328	2.98

Demnach liesse sich die azidimetrische Titration von HBF_4 als einbasischer Säure nur mittels sehr starker Indikatoren durchführen. Von den derzeit allgemein gebräuchlichen Indikatoren wäre Thymolblau (pH = 2.6) (für eine HBF_4-Bestimmung in Lösungen am besten geeignet. Die Titration von HBF_4 in schwachen (insbesondere an KBF_4 ungesättigten) Lösungen kann zu keinen befriedigenden Resultaten führen. Möglicherweise ergeben an

* Die aus den Angaben Stolbas für 25° interpolierte Löslichkeit ist um 3.5% niedriger als die von Ray (5) angeführte; aber dieser führte seine Messungen nur bei einer Temperatur durch; dieser Umstand steht beim Extrapolieren seiner Angaben auf 18° hindernd im Wege.

Borsäure gesättigte Lösungen (zulässig bei Abwesenheit freier Flussäure), durch Steigerung des pH der Lösung, für die Analyse günstigere Bedingungen.

Ein bedeutender Teil der Messungen wurde von der stud. A. Wlassowa (Industrielles Institut in Tomsk) ausgeführt.

Wissenschaftlich-chemisches
Forschungsinstitut Ural
Swerdlowsk

Eingegangen
d. 16. I. 1936.

ZITIERTE LITERATUR

[1] E. Wilke-Dörfurt und G. Balz, ZS. anorg. Ch., 159, 221, (1927). [2] Kerna. Jones, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 57, 273 (1930). [3] J. G. Ryss u. N. P. Bakina, Die Hydrolyse des Silicofluorid-Ions., C. R. Acad. Sci. URSS, II, 1 (1936). [4] Stolba, Zitiert nach: Seidell, Solubilities of inorg. and organic compounds, 502. [5] R. Ray, a. H. Mitra, Trans. Far. Soc., 30, 1161 (1934). [6] Lange u. Eichler, Zitiert nach: Landolt-Boernstein, Tabellen, Ergb. II, 1121. [7] K. Hass u. K. Jellinek, ZS. Phys. Ch., 162 A, 153 (1932).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 3 (89)

CHEMISTRY

INTERACTION OF PYRIDINE WITH THE CHLORIDE AND THE BROMIDE OF BLOMSTRAND SALT

By I. I. ČERNIAJEF, Corresponding Member of the Academy, and A. M. RUBINSTEIN

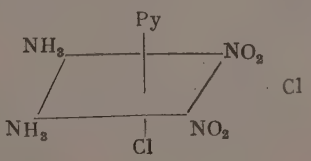
The study of the interaction of pyridine with the complex chlorides of tetravalent platinum (Cleve salt, Gerard salt, etc.), ethylenediamine platochloride, has shown the reaction of interaction to be fully and completely controlled by the transinfluence principle. This made it imperative also to investigate other complex compounds of tetravalent platinum, so as to show the applicability of the transinfluence principle to complex compounds of other types, and also to obtain a number of new complex compounds of tetravalent platinum. We began our investigations with Blomstrand salt. The Blomstrand salt was obtained by the chlorination of diamine dinitrite with subsequent recrystallization.

In accordance with the rule of transinfluence, the interaction of Blomstrand salt and pyridine ought to have proceeded in the direction of the substitution of the ammonia molecules which had been weakened by the transinfluence of the nitrogroup; alternatively, only the chlorine lying on the newly created coordinate ought to have been substituted owing to transinfluence of the other chlorine.

The treatment of Blomstrand salt with pyridine in the cold results in a simple dissolution of the salt in the pyridine. If heated, the solution leaves no precipitate. This reaction differs from that of pyridine with Cleve salt, where the heating of Cleve salt with pyridine results in the separation of a yellow precipitate of the non-electrolyte Py_2Cl_4Pt.

If a solution of Blomstrand salt in pyridine is evaporated down to a small volume, a syrup-like liquid is formed, which crystallizes only if allowed to stand for seven days. The precipitate is washed in alcohol, when the yellow tinge of the precipitate disappears (a portion of the bituminized pyridine being apparently adsorbed on the precipitate). The precipitate is creamy-pink in colour and highly soluble in water.

An analysis of this compound shows that a triamine of the following composition has been formed in the process:



If an aqueous solution of the triamine $[(NH_3)_2\,(NO_2)_2\,PyClPt]\,Cl$ is treated with potassium oxalate, a cream coloured crystalline precipitate (of a somewhat lighter hue than triamine) separates.

It is shown by analysis that the oxalateso obtained crystallizes with one molecule of water:

$$[(NH_3)_2\,(NO_2)_2\,PyClPt]_2\,C_2O_4H_2O.$$

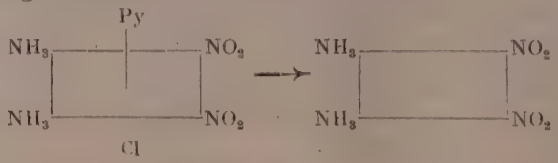
The measurements of molecular conductivity for the triamine chloride and the oxalate at 25° have shown the formulae we adopted for these compounds to be correct.

To determine the structure of the triamine

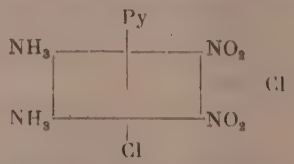
$$[(NH_3)_2\,(NO_2)_2\,PyClPt]\,Cl,$$

the products of the reduction of that triamine with hydrazine were examined. We took 0.4 g triamine and added to a solution of that salt 0.07 g hydrogen chloride hydrazine (half a molecule of hydrogen chloride hydrazine to one molecule of triamine). Upon heating with hydrazine there was precipitated a white substance, which crystallized in thin needles.

Both the results of the analysis and the properties of the precipitate obtained indicate that the triamine is reduced to diamine dinitrite according to the following scheme:



We can therefore affirm that the geometrical structure of our diamine is as follows:



Of great interest is the reaction of the action of the chloride of the first Reise base on the pyridine solution of Blomstrand salt. If the pyridine solution of Blomstrand salt is treated with a solution of the chloride of the first Reise base, a molecular compound of the following composition is formed:

$$[(NH_3)_2\,(NO_2)_2\,Cl_2Pt]\;[(NH_3)_4\;Pt_2Cl_2].$$

The precipitate is colourless and crystallizes very well.

If an aqueous solution of this salt is treated with potassium chloroplatinite, Magnus green salt is precipitated; this shows that the chloride of the first Reise base has fully preserved its individuality in this salt.

While the analysis shows that this gives a molecular compound containing no pyridine, it does not give any indication as to the part played in the formation of that compound by the pyridine in which the Blomstrand salt has been dissolved. In order to elucidate that question, some Blomstrand salt was dissolved in water, and an aqueous solution of the chloride of the first Reise base was added to the solution in the same way as this was done

in the case of the pyridine solution. Had the presence of the pyridine had a part in the formation of that molecular salt, it might have been supposed that the salt obtained in this case would not be analogous to that obtained in the first case. The treatment of an aqueous solution of Blomstrand salt with the chloride of the first Reise base resulted, however, in the separation of a white crystalline precipitate identical with the salt obtained from the pyridine solution.

The treatment of the solution of that salt with potassium chloroplatinite gives a precipitate of the Magnus green salt.

It is thus seen that also in this compound the chloride of the first Reise base retains its individuality, since no Magnus salt would have been obtained, had this not been the case.

In order to determine the structure of that molecular salt and to show that both complex compounds contained in that salt retain their coordinate structure, the following procedure was adopted:

1) Since the salt had been assumed to consist of two complex compounds, a bivalent one and a tetravalent one, we could use A. A. Grünberg's method and determine the percentage of bivalent platinum contained in the compound by titration with permanganate, comparing thereafter the value so obtained with the theoretical content of bivalent platinum in the compound.

The percentage of bivalent platinum in the compound is 28.05, as determined by titration, whereas in theory it ought to be 26.89%.

The somewhat enhanced platinum values as obtained by titration are due to the fact that the chloride of the first Reise base does not, even in the presence of a great quantity of mangenese sulphate, give absolutely reliable results, a feature mentioned in A. A. Grünberg and B. V. Ptizin's article.

2) In order to prove that the molecular salt obtained had retained the former coordinate structure of its components, we had to make a qualitative determination of the percentage of the chloride of the first Reise base contained in that compound. We utilized for the purpose the reaction of the formation of Magnus salt by treating that salt with potassium chloroplatinite.

Starting from the weight of the Magnus salt obtained, the amount of $(NH_3)_4PtCl_2$ to which it corresponds may be determined and compared with the theoretical quantity of $(NH_3)_4PtCl_2$ in that salt. The result obtained was not far from the theory.

This shows that the whole of the salt of the chloride of the first Reise base contained in that molecular compound is precipitated as Magnus salt. Had the first Reise base lost its coordinate structure in that salt, the Magnus salt obtained could not have corresponded exactly to the content of the first Reise base in that compound.

Of great interest was the question of whether the other halogen derivatives of Blomstrand salt also could form molecular compounds. The treatment of a pyridine solution of the bromyde of Blomstrand salt with the chloride of the first Reise base resulted in a similar molecular compound of the composition:

$$[(NH_3)_2\,(NO_2)_2\,Br_2Pt]\,[(NH_3)_4\,PtCl_2].$$

The salt is a yellow crystalline precipitate. The titration of the salt with permanganate and the precipitation of the Magnus salt have confirmed a full analogy of the structure of this molecular bromine salt with that of the chlorine salt.

An examination of the molecular conductivity of these compounds has shown the validity of the formulae adopted for them.

The molecular conductivity of $[(NH_3)_2(NO_2)_2Cl_2Pt]$ $[(NH_3)_4\ PtCl_2]$

ν	500	1 000	2 000	4 000
μ	266.3	270.3	274.9	272
μ_∞	296.7	294.5	294.1	297.7

The first measurement refers to the 13th—20th minute. The change of conductivity in time is slight. There were cases, at high dilution, of a full coincidence of the first and last values. The increase of molecular conductivity with dilution follows pretty nearly the formula of Hoche.

The molecular conductivity of $[(NH_3)_2(NO_2)_2Br_2Pt]$ $[(NH_3)_4PtCl_2]$

ν	500	1 000	2 000	4 000	
Min.	—	25.30	27.34	22.37	
μ	—	277.2	282	286	
μ_∞	—	301.9	301.8	301.9	Average 301.8
Min.	—	73,142	157	190	
μ	—	281.3—306	287	290	
Hours	22	25.05	24	23.05	
μ	(286)	312.1	330	340	

The bromide is less soluble than the chloride and changes perceptibly with time. In 24 hours μ is equal to 312—340, according to dilution. The molecular conductivity of the bromide is somewhat higher than that of the chloride (by 6 reverse Ohms). The increase of μ with dilution follows the formula of Hoche, the same as in the case of the chloride.

The formation of compounds of the molecular type, where two complex compounds retain their coordinate structure, cannot be fully accounted for on the basis of the existing conceptions of the structure of complex compounds.

It is not clear what forces bring about the combination of the two complex compounds which may exist independently and which, in combining, form complex compounds without changing their coordinate structure. The only explanation that may be suggested is that Blomstrand salt combines with the salt of the first Reise base instead of the water of crystallization. This is confirmed by certain facts from the chemistry of complex compounds, where entire groups are substituted for the water of crystallization. Further investigation is in progress.

Institute of General and Inorganic Chemistry
Academy of Sciences of the USSR
Moscow

Received
16. I. 1936.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 3 (89)

GENETICS

THE INFLUENCE OF THE AGE AND SEX OF THE GERM CELLS ON THE FREQUENCY OF MUTATIONS IN *DROSOPHILA SIMULANS*

By K. V. KOSIKOV

(Communicated by A. A. Sapehin, Member of the Ukrainian Academy, 23. III. 1936)

There were indications already in the first work of Muller (1) on X-ray mutations in *Drosophila melanogaster* of a difference in the frequency of mutations in males and females, and this was later confirmed by him. (7) Two special investigations of the influence of the age of the germ cells on the frequency of mutations carried out by Harris (2) and by Hanson and Heys (3) fully demonstrated a difference in the frequency of mutations in the mature and immature germ cells of males of *Drosophila melanogaster* (in mature spermatozoa the percentage of mutations being higher than in immature germ cells). On the basis of these data, two hypotheses were advanced by Muller (see Harris, 1929) as equally possible explanations of this result, and it was stated that either one or both might be true.

1. Mature sperm are more sensitive to the mutation-producing effect of X-rays than immature germ cells.

2. Immature germ cells in which lethal mutations occurred died before mature spermatozoa were produced from them [in the mature cells the genes are in an inactive condition, Muller and Settles (4)] or they multiplied more slowly than the unmutated cells in the same testis (germinal selection).

The work of the following authors in this direction (Hanson and Winkelman (5), Timofeef-Ressovsky (6), Muller (7), Schapiro (8), Sidorov (9), Schapiro and Neuhaus (10), Neuhaus (11), Moore (12) confirm the findings of Harris and of Hanson and Heys but do not establish with sufficient certainty whether the first assumption mentioned above is the cause of the difference in the frequency of mutations in the mature and immature germ cells of the males or whether both of the proposed causes are effective. (In fact, Timofeef-Ressovsky, Serebrovskaya, and Schapiro are inclined to the view that only the second cause is operative.) We have obtained data which give, it seems to us, pertinent evidence on this question.

Materials and Methods

Males and females of wild type *D. simulans* which had in thier *X*-chromosomes an inversion, obtained for this purpose by the author in one of his earlier investigations (13), were exposed simultaneously to the same

dose of X-rays. The treated males were crossed with virgin females homozygous for the genes *y dy* and *f* and every three days were transferred to a new set of virgin females of the same genotype. Such transfers were made during 24 days after irradiation. Phenotypically normal females of the first generation were crossed to *y dy f* males in individual cultures and in the second generation the percentage of recessive lethal mutations was determined by the absence of wild type males in these cultures. The irradiated wild type virgin females were muted with *y dy f* males and in the second generation from this cross the percentage of mutations was determined in the same manner as in the case of the males. Most of the cultures with lethal mutations were tested in the third generation. The flies were bred at a temperature of 25—26° C.

Results of the Experiments and Conclusions

When males of *D. simulans* are irradiated a sharp decrease in the percentage of mutations is obtained in the immature germ cells as compared to the mature spermatozoa, as in *D. melanogaster* (see results in Table 1). Also there is a decrease in the percentage of mutations in the immature germ cells as compared with the more mature egg cells in the female, and the difference in some cases reaches statistical significance (see Table 2).

Table 1

Males irradiated

No of days after irradiation	Number of cultures	Number of lethal mutations	% of lethal mutations
1—6	407	47	11.53±1.58
6—12	109	4	3.75±1.82
12—24	1273	18	1.44±0.33

Table 2

Females irradiated

No of days after irradiation	Number of cultures	Number of lethal mutations	% of lethal mutations
1—6	300	21	7.00±1.47
6—12	514	17	3.38±0.80
12—24	198	4	2.06±1.01

On the basis of our findings, and also those of Patterson, Brewster and Winchester ([14]), who observed an increased percentage of breaks, and C. A. Offermann ([16]), who obtained an increase of recessive lethal mutations in the *X*-chromosome by the irradiation of virgin females of *D. melanogaster* at the time at which they have the largest number of mature ova ready to be fertilized, we can conclude with a high degree of certainty that the difference in the proportion of mutations in mature and immature germ cells will always be significant if older virgin females are irradiated.

These results may be explained only on the assumption of a difference in sensitivity of the mature and immature germ cells of females. On the other hand, comparing the percentage of mutations in the mature and immature germ cells of males with those of females we have in the first case an increased proportion in the males as compared with the females, and in the second, on the contrary, a greater proportion in the females as compared with the males. This is especially obvious from the data presented in Table 3.

Table 3

Days after irradiation	1—6					12—24				
Sex	Number of cultures	Number of lethals	% of lethals	Difference ± s. error	Diff / s. e.	Number of cultures	Number of lethals	% of lethals	Difference ± s. error	Diff / s. e.
♂♂	112	9	0.03±2.57	6.26±2.86	2.19	237	1	0.41±0.42	—1.64±0.72	—2.27
♀♀	113	3	1.77±1.26			580	12	2.06±0.59		

The decrease in the percentage of mutations in the males as compared with the females (12—24 days after irradiation) can be best explained in the following manner: lethal mutations occurring in *X*-chromosomes of immature germ cells of the males kill or hinder the multiplication of these cells before spermatozoa are produced from them (germinal selection). In the females this does not occur to nearly as great an extent as the presence of two *X*-chromosomes in most cases protects the cells from the effects of a recessive lethal mutation which was produced in one of them.

Thus, from our results it can be considered as highly probable that germinal selection exists in the sense in which Harris (1929) first wrote about it and plays a considerable role in the increased effects of X-rays on mature germ cells as compared to immature ones. And it can be regarded as proved that the other explanation also holds, that is, that the mature germ cells are really much more sensitive to the mutation-producing effects of X-rays than are the immature ones: this is proved by the results from treated females. The latter conclusion is confirmed also by the findings of Serebrovskaya and Schapiro ([15]) (in an article which appeared after the completion of our present work) on the frequency of mutations in the autosomes. Thus both explanations originally advanced are found to hold*. On the basis of our data the assumption that sex in itself does not influence the frequency of mutation significantly seems very probable. It is also very probable that the frequency of mutations depends on the age and maturity of the germ cells in males to much the same degree as in females.

* We are informed that Schapiro has recently come to the same conclusion, on the basis of a comparison of the mutation rate in the *X* and second chromosome, at different stages of germ cell development (article in press). Similar work has also been done by Berg (MS in preparation).

The author expresses his thanks to Prof. H. J. Muller for valuable criticism during the carrying out of this work.

Institute of Genetics.
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
23. III. 1936.

REFERENCES

[1] H. J. Muller, ZS. Ind. Abst. u. Ver., 1, 234—236 (1928). [2] B. B. Harris, Journ. of Hered., 20, 299—302 (1929). [3] F. B. Hanson a. F. Heys, Amer. Nat.; 63, 511—516 (1929). [4] H. J. Muller a. F. Settles, ZS. Abstammlehre, 43 (1927). [5] F. B. Hanson a. E. Winkelman, Journ. of Hered., 20 (1929). [6] Тимофеев-Ресовский, Журн. эксп. биол., VI, вып. 3 (1930). [7] H. J. Muller, Amer. Nat., 64, 220—251 (1930). [8] Н. И. Шапиро, Журн. эксп. биол., VII, вып. 3, 340—348 (1930). [9] Г. Н. Сидоров, Журн. эспер. биол. VII, вып. 3, 349—351 (1931). [10] Н. Шапиро и М. Нейгауз, Биол. журн., II, вып. 4—5, 425—445 (1933). [11] М. Нейгауз, Биол. журн., II, вып. 3, 602—608 (1934). [12] N. G. Moore, Genetics, 19, 209—222 (1932). [13] K. V. Kossikov, Genetics, 20, 263—265 (1935). [14] J. T. Patterson, W. Brewster a. A. H. Winchester, Journ. of Hered., 23, № 8 (1932). [15] Серебровская и Шапиро, C. R. Acad. Sci. URSS, II, № 5—6 (1935). [16] K. Offerman, in press.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 3 (89)

GENETICS

IS THERE GERM CELL SELECTION IN *DROSOPHILA MELANOGASTER?*

By N. I. ŠAPIRO

(Communicated by A. A. Sapehin, Member of the Ukrainian Academy, 9. III. 1936)

The Problem

It has been shown ([1],[2],[3]) for *D. melanogaster* that the frequency of sex-linked recessive lethal mutations arising under influence of X-ray treatment is greater in spermatozoa than in immature germ cells.

A hypothesis of germ cell selection was suggested by Muller as one of possible explanations for this phenomenon. In essence, this hypothesis holds that the lethal mutation rate is the same in all stages of spermatogenesis, but that while the lethal mutations that arise in the spermatozoa do not manifest their lethal effect ([4]), those occurring in the immature germ cells continue to function and in most cases kill the immature cell. The result is that lethals arising in spermatozoa are always observed while those arising during earlier stages are only partly noted. This is the explanation given by the germ cell selection hypothesis for at least a part of the reduction in recessive lethal mutations in immature germ cells as compared to spermatozoa. However, this explanation is satisfactory only for cases of sex-linked lethal mutations arising under the influence of X-ray treatment. (The *Y*-chromosome does not carry genes allelomorphic to those in the *X*-chromosome). The recessive lethal mutations arising in any of the autosomes cannot manifest their lethal effect due to the presence of dominant normal allels.

R. J. Serebrovskaya and N. I. Shapiro ([5]) tried to determine, whether the decrease in sex-linked lethal mutations in immature germ cells as compared to spermatozoa is determined by germ cell selection, by studying the mutation rate in the autosomes. We succeeded in showing that what holds true for sex-linked lethal mutations is also true for autosomal lethal mutations. The mutation rate in the autosomes of the immature cells proved to be much lower than in the autosomes of spermatozoa. Hence, we have drawn the conclusion that the reduction in the mutation rate in immature germ cells as compared to spermatozoa cannot be explained by the action of germ cell selection alone.

The aim of the present investigation was to determine, whether germ cell selection exists at all in *D. melanogaster*. The fact, that it is not wholly

responsible for the decrease in the mutation rate in immature germ cells as compared with spermatozoa, does not prove that it is completely absent. It is quite possible that germ cell selection may influence sex-linked lethal mutations. We compared the reduction in lethal mutations in the sex chromosomes and in the autosomes in immature germ cells and in spermatozoa. We assumed that the reduction in autosomal lethal mutations in immature germ cells as compared to the mature cells is independent of germ cell selection, and that similar decrease in the sex chromosomes, besides being due to causes common for autosomes, which are responsible for the reduction in the mutability, may also be subjected to the influence of germ cell selection, if the latter exists. If germ cell selection does not exist or if its effect is practically insignificant, the relation of the mutation rate in the sex and second chromosomes, calculated for the number of lethals arising in spermatozoa, should be approximately equal to the corresponding value determined for lethals arising in immature germ cells. In case of presence of germ cell selection, the ratio of the mutation rate in the sex chromosome to the rate in the second chromosome of immature germ cells, when compared to a similar ratio in spermatozoa, should show an increase in the mutability in the second chromosome.

We had previously determined ([6]) that the mutation rate in the sex and second chromosomes in spermatozoa approximately corresponds to the ratio 1 : 2.5 (the mutation rate in the sex chromosome is taken as unit). We should expect a change in this ratio in immature germ cells in the presence of germ cell selection. A study of the relation of the mutation rate in the sex and second chromosomes in mature and immature germ cells will help us to decide not only the question whether germ cell selection exists, but to determine its approximate intensity as well.

Material and Method

$\frac{Bx}{-}\ \frac{Cy}{+}$ males were X-rayed when not older than three days and immediately mated to $\frac{ClB}{+}\ \frac{L}{+}$ females in individual cultures. After six days the males were mated to a new lot of females and were left there for 14 days. On the 20th day (after irradiation) the males were again mated to $\frac{ClB}{+}\ \frac{L}{+}$ virgin females. The offspring of the first cross served for an analysis of the mutation rate in spermatozoa. The offspring resulting from the second cross were not examined. The offspring from the last cross were analyzed for the mutation rate in immature germ cells. The flies were reared at a temperature of 24—26°C. The correct temperature was an extremely important factor, since it had to be certain that the treated males were spending their sperms regularly and with sufficient frequency. The carrying out of the experiment under optimal temperature and with a great interval between treatment and the last cross of males, made sure that the offspring of the last cross could serve as proper material for an analysis of the mutation rate in germ cells, which, at the time of irradiation, were at stages preceding meiosis.

The $F_1\ \frac{ClB}{Bx}$ females were selected for a study of the mutation rate in the sex chromosome. In the same generation, the $\frac{L}{+}$ males were also used for an analysis of the mutation rate in the second chromosome. $\frac{ClB}{Bx}$ females

were crossed with *y v f B* males in individual cultures, and the lethals in the sex chromosome were observed in $F_2 \cdot \frac{L}{+}$ males were mated in individual cultures to $\frac{Cy}{L}$ females, and in $F_2 \frac{Cy}{+}$ females were crossed with $\frac{Cy}{+}$ males taken from the same vial (brother × sister). The lethal mutations caused by the X-rays in the second chromosome were observed in F_3, 10—15 chromosomes from each treated male $\frac{Bx}{-} \frac{Cy}{+}$ were observed through F_3. This enables us to exclude the F_3 cultures which were derived from males in which the only normal second chromosome originally had a lethal gene. In this case all the cultures derived from one male manifested the presence of a lethal.

Findings and Discussion

The frequency of mutations in the sex and second chromosomes of immature and mature germ cells in *D. melanogaster* males are presented in the following table.

Comparative Frequency of Mutations in the *X* and Second Chromosomes of Immature and Mature Germ Cells in *D. melanogaster*

Age (in days) of germ cells after X-ray treatment	Sex chromosome			Second chromosome			Comparative frequency of mutations in the sex and second chromosome
	Number of investigated chromosomes	Number of detected lehtals	% detected lethals	Number of investigated chromosomes	Number of detected lethals	% of detected lethals	
1—6	1054	91	8.63	1001	230	22.98	1 : 2.66
20—26	1002	13	1.30	1071	78	7.28	1 : 5.60

From the above table it is evident that there is a sufficiently marked decrease in the frequency of lethal mutations in immature germ cells as compared to spermatozoa, both in the sex chromosome and in the autosomes. This confirms our previous findings ([5]) that germ cell selection is not the chief cause in the decrease in lethal mutations in immature germ cells as compared to spermatozoa. Further, the results indicate that the ratio of the mutation rate in the sex chromosome as compared to the second chromosome is different in spermatozoa than in immature germ cells. In spermatozoa the ratio agreed very closely with our previous findings ([6]), but for immature germ cells it differed considerably. (In both cases the mutation rate in the sex chromosome was taken for unit of comparison.) This difference between the immature germ cells and mature spermatozoa is probably due to the apparent increase in the mutability of the second chromosome, or (which amounts to the same thing) to a decrease in the mutability in the sex chromosome.

Our findings agree, therefore, with the assumption of the existence of germ cell selection in the case of recessive sex-linked lethal mutations. The most plausible explanation for the observed phenomenon is to assume that the sex-linked lethal mutations are deleterious not only to the organism but also to the individual cells. (The short space of the present paper does

not allow us to discuss all the other possible explanations). It is quite likely that in immature germ cells the functioning lethal gene will either kill the cell directly or will relax its normal activity to such an extent that its multiplication rate will be considerably lower than in its neighbour cells, in which were no lethals. Our findings fully confirm this hypothesis. On the basis of our experimental data we also tried to determine the approximate intensity of the germ cell selection. It is necessary to multiply the number of lethals found in the sex chromosome of immature germ cells by over 2.10 in order to equalize the ratio of the frequency of detected mutations in the sex and the second chromosomes in immature germ cells (1: 5.6) to the corresponding ratio in spermatozoa (1 : 2.66). From these data we may conclude that about 50% of lethals arising in immature germ cells do not attain the spermatozoa stage. Our figures are in some respects only approximate and represent a first orientation in the problem. The fact that about 50% of lethals are eliminated by germ cell selection does not mean that only 50% of the entire number of lethals function in the cell, *i. e.* are cell lethals, while the remainder determine the abnormal development of different organs necessary to the adult fly. It is not difficult to find shortcomings in this statement since 1) some mutations which have no lethal effect upon the immature germ cells may be deleterious to cells of other tissues and organs, and 2) «lethals» can be observed which cause a decrease in the multiplication rate of the cell without actually killing the cell. That is why we regard the figure for cell lethals (50%) as a reduced value compared with the real number of lethal mutations acting in individual cells.

Conclusions

1. Germ cell selection is not the chief cause in the reduction in the frequency of recessive lethal mutations in immature germ cells as compared to spermatozoa in *D. melanogaster* males.

2. It is highly probable that germ cell selection exists for recessive sex-linked lethal mutations.

Laboratory of Genetics,
Zoological Institute
Moscow State University.

Received
9. III. 1936.

REFERENCES

[1] B. B. Harris, Journ. of Hered., 20 (1929). [2] F. B. Hanson a. F. Heys, Amer. Nat., 63 (1929). [3] Н. В. Тимофеев-Рессовский, Журн. экспер. биол., 6 (1930). [4] H. J. Muller a. F. Settles, ZS. f. ind. Abst. u. Vererb., 43 (1927). R. [5] I Serebrovskaia a. N. I. Šapiro, C. R. Acad. Sci. URSS, II (1935). [6] R. I. Serebrovskaia a. N. I. Šapiro, C. R. Acad. Sci. URSS, IV (1934).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 3 (89)

ZOOLOGIE

DIE PFLANZENMILBEN *(TYROGLYPHIDAE, ACARI)* ALS HAUPTURSACHE DES EINGEHENS DER WURZELKAUTSCHUKGEWÄCHSE IN TRANSKAUKASIEN

Von P. O. VELTIŠČEV

(Vorgelegt von S. A. Zernov, Mitglied der Akademie, d. 8. III. 1936)

Auf den Plantagen des Aserbaidzhanschen Wissenschaftlichen Vorschungsinstitutes der Union für Kautschuk und Guttapercha in Transkaukasien (Siedlung Marguschewany) wurde im Jahre 1935 ein massenhaftes Eingehen der Kulturen der Wurzelkautschukgewächse Kok-Saghys (*Taraxacum Kok-Saghys* Rodin) und Krim-Saghys (*Taraxacum megalorrhizon* Handmaz-*Taraxacum gymnanthum* D. C.) beobachtet, das sich aber nur auf die zweijährigen Kulturen erstreckte. Kok-Saghys, der nur eine Saatfläche von nicht mehr als 1 ha einnahm, ist vollständig eingegangen, Krim-Saghys zu 75%.

Die genaue Analyse der Wurzeln der beschädigten Pflanzen ergab, dass die Hauptursache dieses massenhaften Eingehens eine Gruppe von drei Arten sehr kleiner (02—05 mm) Pflanzenmilben (*Histiostoma rostro-serratum* (Mégnin), *Tyrophagus putrescentiae* (Schrank) und *Schwiebia talpa* (Oudemans)* ist, die sich in die Oberhaut der Wurzeln dieser Kautschukgewächse an verschiedener Tiefe einsaugen.

Da bis jetzt in der UdSSR keine in Druck erschienene Berichte über die Schädlichkeit dieser Arten vorliegen, halten wir es für notwendig die Aufmerksamkeit auf diese Frage zu lenken. Im Laufe einer 8-monatigen Erforschung der obenerwähnten Kulturen gelang es, folgendes Bild von der Ansteckung und dem Eingehen der Wurzelkautschukgewächse durch diese neuen Schädlinge zu erhalten:

1. Die Milben treten, am Wurzelhals anfangend, in den verschiedensten Teilen der Wurzel auf und gehen 20—25 cm tiefhinein. Indem sie sich in die Wurzelhaut einsaugen, geben sie verschiedenen das Zellgewebe zerstörenden Bakterien als auch den einsporigen Pilzen des Typus *Fusarium* die Möglichkeit, in die durch das Einsaugen entstandenen kleinen Öffnungen einzudringen, was dann zur Mazeration der Wurzel an den beschädigten Stellen führt. Die Mazeration äussert sich in der Erweichung der Wurzel, Verschleimung der Zellgewebe und dgl. m., die Folge davon ist, dass (bei Kok-Saghys) das Kautschuk nur in Form von Fäden und weiterhin nur die leere Hülle der Wurzel übrig bleibt, die Wurzel selbst aber vollständig zerstört wird.

* Bestimmung von W. W. Redikorzev, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

2. Mit der Entwickelung des Herdes der Mazeration dringen die Milben in das Innere der Wurzel ein und konzentrieren sich unter ihrer Oberhaut. Hier werden die Eier abgelegt, da man nur an dieser Stelle in grosser Menge die Jungen der oben angegebenen Milbenarten entdecken kann. Die Milben wandern mit dem Herde der Mazeration so lange bis sie das Mark der Wurzel erreichen. Bei Kok-Saghys beobachtet man auf den stark mazerationierten Wurzeln eine Koagulation des Latex und Fadenbildung des Kautschuks, die dann zur Konzentration aller Milben an dieser Stelle führt.

3. Bei sehr dichtwachsenden Pflanzen geht die Ansteckung die Reihe entlang, eine Pflanze nach der anderen angreifend, unabhängig von der Dicke der Oberhaut und dem Durchmesser der Wurzel. In einer angesteckten Wurzel kann man bis zu 300 Einzelwesen (und imago, auch noch nicht geschlechtsreife Exemplare feststellen. (Dieses trifft für alle oben angeführten Milbenarten zu.)

4. Die Öffnung von mehr als 2000 Pflanzen hat ergeben, dass äusserlich ganz gesunde Pflanzen in ihren Wurzeln eine grosse Menge Milben enthalten und der grösste Teil derselben unter der Oberhaut der Wurzel sitzt. Das allgemeine Aussehen dieser Pflanzen ist ganz normal, oft blühen sie stark und intensiv und tragen Früchte.

5. Das Maximum der Erkrankungen durch Milben fällt auf die Monate März und Oktober; wobei bemerkt werden muss, dass während des Sommers infolge der sehr hohen Bodentemperatur (bis zu 80°), der grossen Trockenheit des Bodens, zum Teil auch infolge der Sommerzeitruhe, die erheblich durch die Ansteckung im Herbste bereits geschwächte Pflanzen schneller zugrudne gehen, und manchmal ganze Kulturen auf diese Weise vernichtet werden. In den Sommermonaten vermindern sich die Ansteckungen durch Milben sehr.

6. Natürliche Herde der Verbreitung der Milben sind die örtlichen Unkräuter, hauptsächlich die Vertreter der Familie der Korbblütler (*Compositae*), die hierzu gehörenden verschiedenen Arten der *Mulgedium*, *Taraxacum*, *Cicorium*, *Chondrilla* (*Ch. juncea* L.) und dgl. m. Im Durchschnitt erstreckt sich die Erkrankung dieser Pflanzen auf 50%. Obgleich in vielen Fällen, nach der Zahl der gefundenen Exemplare, diese Erkrankungen diejenigen der Wurzelkautschukgewächse um viele Male übersteigen, gehen doch die Unkrautgewächse nie durch Milben ein.

7. Die Kulturen der Kautschukgewächse, die in Transkaukasien eingeführt werden, besitzen nicht den nötigen Widerstand dem Komplex der Pflanzenmilben gegenüber und es scheint, als ob die winzigen, durch den Stich der Milben verursachten Öffnungen viel Anlass zur schnellen Entwickelung der Mazeration und zur vollständigen Vernichtung der Wurzeln geben. Eine solche Massenentwickelung der Milben in dem Arbeitsbereich der Kulturen der Kautschukgewächse ist zum ersten Mal verzeichnet worden.

8. Es muss schliesslich ein wichtiger Umstand hervorgehoben werden, nähmlich dass die typischen Erreger der Mazeration der Wurzeln, die verschiedenen Nematoden, niemals in die Wurzeln der Krim-Saghys eindringen, und auf den Kulturen der Kok-Saghys in Transkaukasien (in Marguschewany) nur vereinzelt vorkommen.

Wissenschaftliches Vorschungsinstitut
für Kautschuk und Guttapercha.
Aserbaidzhan.

Eingegangen
d. 13. II. 1936.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1936. Volume II (XI), № 3 (89)

EXPERIMENTAL ZOOLOGY

EXPERIMENTS IN CHANGES OF SEXUAL CYCLE IN CERTAIN TAILLESS AMPHIBIA

By P. S. ČANTURIŠVILI

(Communicated by S. A. Zernov, Member of the Academy, 7. 1. 1936)

In 1934 there appeared an article by Roberts Ragh on induced ovulation and artificial fertilization in the frog *Rana pipiens* (1). The author induced eggs in this frog out of season by injecting a hypophysis suspension. An aqueous hypophysis suspension was prepared from the anterior lobe of the hypophysis and introduced through the needle of a syringe into the body of a female, or if it were desire dto obtain an amplexus, into the body of a male. The author notes also that good results are obtained by the implantation of the anterior lobe of the hypophysis as a whole in the body, by means of a syringe needle. The author also notes that the hypophysis of the female is twice stronger than that of the male as regards the strength of its action.

Homo-injections and homo-implantations, as a rule, gave the best results.

Aqueous suspensions of the hypophysis were prepared by Ragh in the following concentration: one anterior lobe of the hypophysis of a female or two from a male to 1 cm^3 of distilled water.

The purpose of our work was not limited to merely testing on our species of *Anura* the findings of Roberts Ragh. At the suggestion of V. V. Popov, we set ourselves the practical purpose of obtaining eggs from grass frogs out of season. This would have, besides its theoretical significance, a great practical importance in that it would lengthen the period of the experimental work of Russian embryologists, who are at present limited to the spawning period of amphibians, that is to say, to the spring and a small part of summer. And together with this purpose, we had the following questions in mind.

1. Is there a difference in the action of the anterior lobe of the hypophysis and the whole hypophysis?

2. a) What is the nature of the morphological changes in the sexual organs of males injected in the summer, winter and early spring? b) What is the nature of the external changes in males and females at the same periods of the year?

3. What is the role, in the activating effect of the hypophysis, of the medium which is introduced along with it into the body cavity of the frog?

In other words, in what medium is it best to introduce the hypophysis?

4. What is the role of temperature?

In addition to these, the following questions arose in the course of experimentation:

5. What is the role of the hypophysis of the host in the process of activation?

6. Is it possible to obtain a maturing of the eggs by means of trauma to the hypophysis of the host?

We began experimental work in the summer of 1934. The frogs experimented on were males and females of *Bombina bombina*, which had spawned in the spring. Dissection of the females showed that there were no eggs in the oviducts. No amplexus appeared in the males. One pair was injected with an aqueous suspension of hypophysis by Roberts Ragh's method (anterior lobe of the hypophysis). Another pair was injected with an aqueous suspension of the whole hypophysis. The hypophysis was taken each time from ♀ *Rana esculenta*. The first injection of the male was made at the same time as the second injection of the female. The female was subjected to four injections, the male to three, both male and female being injected once a day. A whole hypophysis from a female was used at each injection. Copulation occurred on the fourth day after the last injection, and lasted 12 hours. The controls (40 pairs) did not copulate. Spawning and ovulation did not occur. In the winter of 1935 (January, February, March) the same investigation was carried out with the grass frog (males and females were obtained from under the ice).

Homo-injections were carried out on pairs in the manner described above (by methods of Ragh). In those cases, when the experiments were conducted under the same conditions of temperature (room temperature +15°), the same results were observed—eggs were obtained on the fourth day after injection.

In the spring of 1935, experiments were carried out on males and females of *Bombina bombina*, which had not yet spawned. No eggs were obtained, but the time of appearance of the amplexus and its duration in the males injected with a suspension of the anterior lobe of the hipo physis proved to be the same.

The nature of the morphological changes in the sexual organs of males and females as also of their external changes depended entirely on the time of year. In the case of males of *Bombina bombina* injected in the summer (after spawning) and in the spring (before spawning), no external changes in the structure of the sexual organs in comparison with non-injected males were observed. In males injected in the summer, no external changes were visible. Important changes in the morphology of males of this species injected in the spring were obtained. All the injected males took on the appearance of rubber bags not very strongly inflated. Dissection revealed a substance of jelly-like consistency under the skin of these males, on the back and sides as well as between the joints of the extremities. 12 days later, at Kuskovo, near Moscow we found males having the same appearance of puffy rubber bags. When these latter were dissected, there could be seen, under the epidermis, on the back, sides and between the joints of the extremities, the same gelatinous substance.

Important morphological changes in the sexual organs of males of the grass frog were obtained in the winter of 1935. An enlargement of $^1/_3$ in the size of the testes resulted every time in the males of this species, and splotches of gray pigment appeared on them; the seminal ducts became

noticeable, the *vesiculae seminales* were much swollen; the *corpora adiposa* were greatly enlarged; ovulation and spawning occurred in the case of the females (ovulation ocurred in only one of twelve females of *B. bombina*). Males and females took on their spring colouring (on the epidermis of the back, principally, there appeared splotches of dark brownish red pigment); in several cases the males manifested a darkening of the callosities. Further, the males began to emit their characteristic spring croaking.

At the same time we investigated the question of what medium was the best for the introduction of the hypophysis into the body cavity. Besides injecting with an aqueous suspension of the hypophysis, we injected males and females of the grass frog with a suspension in the plasma of the eye of the donor, as likewise of comminuted hypophysis in blood taken from an already activized female. Injection of the hypophysis with plasma, as a rule, hastened the process of spawning about 24 hours. The process was hastened yet another 24 hours by implanting the hypophysis in the eye plasma of the donor through a large syringe needle (one case out of five). Thus, in this case the spawning occurred 48 hours after the termination of the experiment. Injection of hypophysis with blood always delayed ovulation— 10, 12, 18 days. The eggs proved to be 100% anomalous (3 hatches).

However, the appearance of the amplexus of the males did not depend on the nature of the injection. In one case (out of three) amplexus resulted after merely puncturing the wall of the male's abdominal cavity. Very often we succeded in producing the amplexus (from 1 to 2 hours after the first injection) by adding cold water to the aquarium where the male and female that had not yet copulated were kept. Amplexus was produced even in non-injected males that after being in the cold, were placed with females in an aquarium set near the stove.

The duration of the amplexi produced by the measures described above was not long; it amounted to minutes or an hour at most whereas the males injected with hypophysis remained paired for several days (up to 18 days).

Tho role of temperature in the process of activation is important. Grass frogs gave entirely normal eggs during the winter of 1935 at room temperature (12—15° C). By lowering the temperature 3 to 5 degrees, it was possible to retard the time of ovulation and spawning 12 to 18 days (and in such a case 30 to 50% of the eggs were anomalous). On raising the temperature higher than 20 to 22° the spawning was, in several instances, accelerated, but the eggs were, as a rule, 30 to 50% anomalous.

Experiments were conducted on females of these grass frogs in the winter of 1935 in order to ascertain the role of the hypophysis of the host in activation. Before injection, the hypophysis of the host was entirely destroyed by means of an opening through the parasphenoid bone. Females with hypophysis were injected for 4 to 5 days, an aqueous suspension of one hypophysis being introduced every day, and the females being kept separate from the males. In four out of five cases, eggs ware obtained on the fourth day after the last injection. In one case there were no eggs even on the fifth day. This female was dissected and eggs were found inside.

If the hypophysis was injected together with the eye plasma of the donor (two cases out of two), spawning was hastened by 24 hours as compared with the time usual for the experiment. In one case (out of one) spawning was hastened by 48 hours through the implantation of a whole hypophysis together with the eye plasma of the donor. Control females with destroyed hypophysis had, after 24 hours, become greatly depigmented, and after 48 to 72 hours they died.

In connection with the experimentation described above, the question arose of the possibility of obtaining eggs through traumatisation of the hypophysis of the host. To throw light on this question, we punctured the parasphenoid of the females subjected to experimentation with a needle in order to destroy the anterior lobe of the hypophysis (three cases). Traumatiza tion of the hypophysis did not give positive results. Depigmentation of the female frogs followed in each case after 24 hours, and, after another 24 hours, the frogs died. There were no eggs in the oviducts. It is quite probable that the failure to obtain positive results in this case was due to imperfect technique as a result of which the brain may have been injured.

Division of the Mechanics of
Embryonal Development.
Institute of Experimental Morphogenesis* .
Moscow.

Received
7. I. 1936

REFERENCES

[1] Ragh Roberts, Biolog. Bull., LXVI, № 1 (1934).

* Reported at the conference of the Division of mechanics of Embryonal Development of the Institute of Experimental Morphogenesis on July 20-th 1935.